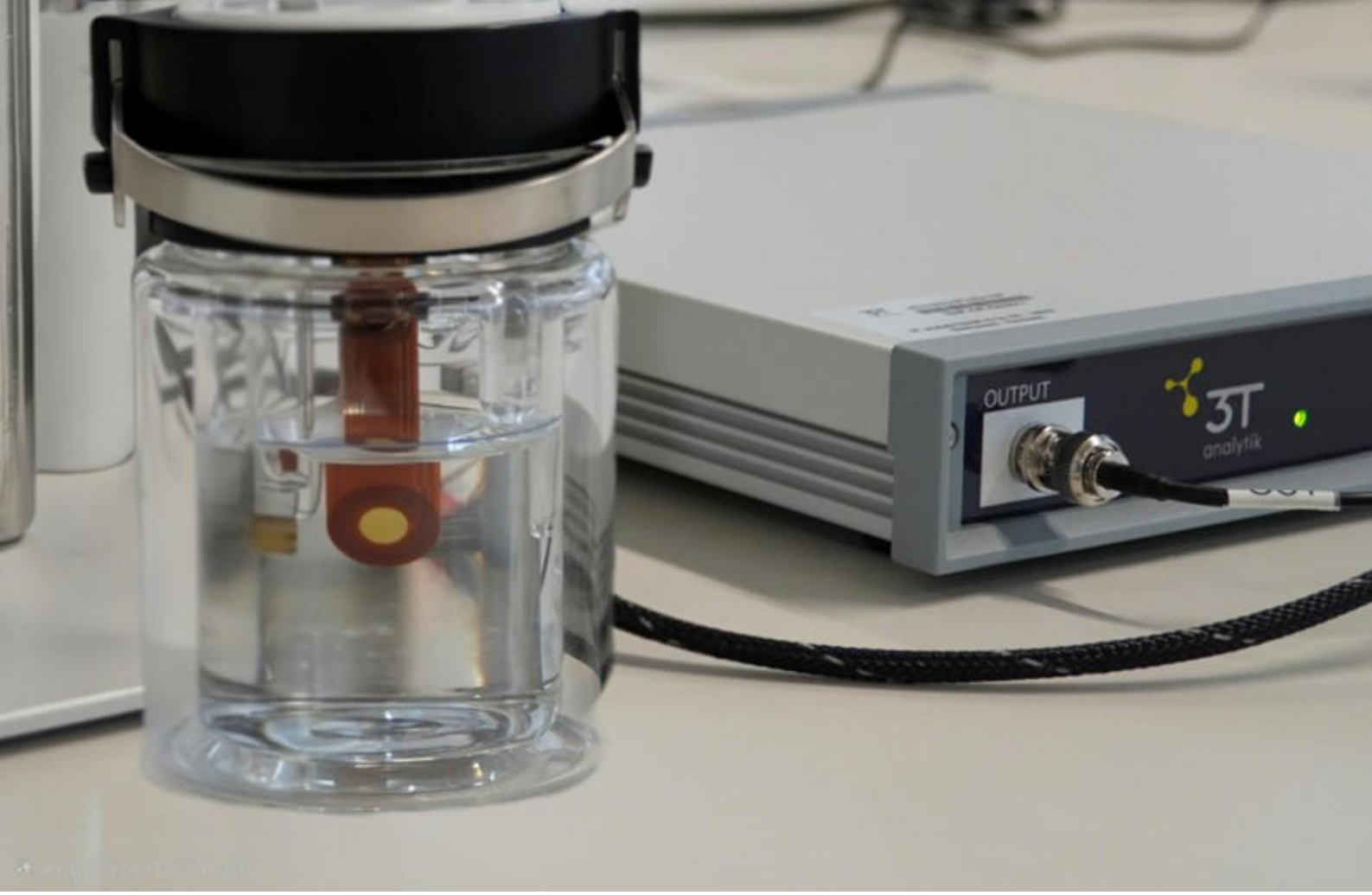


Application Note AN-EC-041

Studio della deposizione di nichel con EQCM-D e EC-Raman

EQCM-D con 3T analytik e Metrohm Autolab

La microbilancia elettrochimica a cristallo di quarzo con monitoraggio della dissipazione (EQCM-D) è un potente strumento analitico. A differenza delle tradizionali EQCM, che correlano solo le variazioni di massa sull'elettrodo con il segnale elettrochimico, l'EQCM-D correla anche lo smorzamento dell'oscillazione causato dall'ambiente circostante. In aria questo effetto è pressoché trascurabile; tuttavia, quando il cristallo è immerso in un elettrolita, l'energia si trasferisce dal cristallo oscillante all'ambiente circostante e il segnale di smorzamento risultante assume un valore diagnostico. Ad esempio, può fornire informazioni sulla struttura degli strati elettrodepositati e su come diverse condizioni influenzino lo strato risultante. L'EQCM-D può essere applicata a numerosi campi dell'elettrochimica, tra cui la corrosione e l'energia.

Questa Application Note descrive l'utilizzo di EQCM-D per studiare la deposizione di $Ni(OH)_2$, materiale impiegato nelle batterie Ni-MH e nell'elettrocatalisi per l'attivazione di piccole molecole. La sonda eSorptionProbe di 3T analytik è presentata sia in una configurazione a becher che integrata in una cella Raman elettrochimica. Misurando la frequenza e lo smorzamento (dissipazione) della risonanza fondamentale e di armoniche multiple, la sonda eSorption Probe estende le capacità analitiche per studiare la deposizione di strati morbidi e viscoelastici, oltre alle misurazioni elettrochimiche.

CAMPIONE E DETTAGLI ANALISI

Il potenziostato/galvanostato utilizzato è un Metrohm Autolab AUT204 dotato del modulo FRA32M. Il sistema EQCM-D è un 3T analytik, eSorptionProbe OS. Con questo sistema è possibile misurare la frequenza fondamentale e diverse frequenze armoniche. Questa nota applicativa si concentra sulla frequenza fondamentale.

L'elettrodo di lavoro è costituito da un cristallo di Au EQCM da 10 MHz (area attiva 19,2 mm2) incapsulato in un substrato di plastica, simile a un elettrodo serigrafato (vedi Figura 1). Può essere montato su una sonda, che può quindi essere inserita nella maggior parte delle celle elettrochimiche standard (in questo caso viene utilizzata la CORR250.CELL.S), a condizione che sia disponibile un'apertura adeguata. Si noti che è necessario prestare attenzione a inserire lentamente la sonda nell'elettrolita e a non immergere il contatto elettrico. I pacchetti software utilizzati sono NOVA, qGraph e qGraph Viewer per associare i dati QCM-D e i dati elettrochimici.

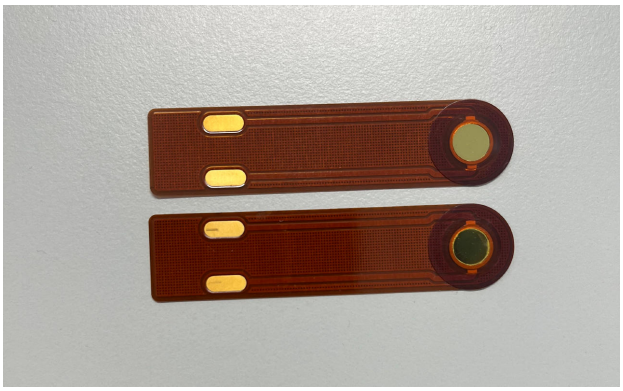


Figure 1. Il cristallo prima (in basso) e dopo (in alto) la deposizione.

Questo esperimento si compone di tre parti. La prima è un esperimento di deposizione galvanostatica in cui il nichel viene depositato sul cristallo d'oro sotto forma di $Ni(OH)_2$ e la seconda è un esperimento di voltammetria ciclica (CV) in cui lo strato depositato viene sottoposto a cicli elettrochimici per simulare la carica/scarica di una batteria in condizioni reali. I parametri di ciascun esperimento sono riassunti nella Tabella 1.

Tabella 1. Parametri utilizzati nella parte 1 e 2 di questo esperimento.

Componente	Parte 1	Parte 2
Tecnica	Cronopotenziometria	Voltammetria ciclica
Parametri	100 µA 300 secondi	Start/Stop: 0 V Upper: 0.9 V Lower: -0.2 V Scan rate: 0.01 V/s
Cella	Due elettrodi	Tre elettrodi
Elettrodo di lavoro	QCM Au Crystal	QCM Au Crystal
Controelettrodo	Pt sheet	Pt sheet
Elettrodo di riferimento	-	Ag/AgCl
Elettrolita	50 mmol/L $NiSO_4$	0.1 mol/L NaOH

Nei primi due esperimenti, i dati QCM-D vengono registrati simultaneamente ai dati elettrochimici. I dati possono essere associati dopo la misurazione utilizzando gli strumenti forniti dal software qGraph.
Nella terza parte, una seconda sonda EQCM-D viene inserita in una cella EC-Raman (DRP-RAMANCELL-M) e resa ruvida elettrochimicamente per produrre un substrato SERS, dopodiché le prime due parti dell'esperimento vengono ripetute combinando il monitoraggio degli spettri Raman. Il disallineamento indotto dalla luce (LID) influisce sulla raccolta simultanea dei dati EQCM e Raman, quindi gli spettri vengono raccolti solo prima e dopo il ciclo del film tra $Ni(OH)_2$ e NiOOH che è più attivo Raman. Esistono strategie in letteratura per superare questo effetto, ma non sono state sperimentate in questo studio [1].
I parametri della rugosità elettrochimica sono riassunti nella Tabella 2. Per la raccolta degli spettri Raman è stato utilizzato un sistema i-Raman Plus 532H (Metrohm), con potenza laser al 100%, tempo di integrazione di 20 s e tre acquisizioni mediate. In un caso, il plugin timeline, insieme al trigger di input/output digitale (DIO) dell'AUT204, è stato utilizzato per raccogliere gli spettri Raman durante la variazione della tensione in un esperimento di cronoamperometria (CA).

Tabella 2. Parametri utilizzati nella rugosità elettrochimica

Componente	Parte 3
Tecnica	Cronoamperometria (CA), voltammetria a scansione lineare (LSV)
Parametri	Repeat 25x, -0.3 V (CA, 30s) -0.3 to 1.2 V, 10 mV/s (LSV) 1.2 V (CA, 60s) 1.2 to -0.3 V, 10 mV/s (LSV)
Cella	DRP-RAMANCELL-M
Elettrodo di lavoro	QCM Au Crystal
Controelettrodo	Pt wire
Elettrodo di riferimento	Ag/AgCl
Elettrolita	0.1 mol/L KCl

RISULTATI E DISCUSSIONI

Parte 1 – Analisi di deposizione

La Figura 2 mostra i dati elettrochimici e i dati QCM-D sincronizzati. Il potenziale (verde) diminuisce rapidamente prima di raggiungere uno stato stazionario, il che è coerente con la maggior parte degli esperimenti di cronopotenziometria. Sono mostrati il calo corrispondente nel QCM (grigio) e le piccole variazioni nei dati del segnale di smorzamento (arancione).

Si prevede che lo strato di idrossido di nichel depositato sia rigido, come confermato dallo smorzamento insignificante (<10% dello spostamento di frequenza). Ciò significa che il modello di Sauerbrey può essere applicato con un alto grado di fiducia nella sua accuratezza [2]. Per strati meno rigidi, la modellazione viscoelastica fornisce una maggiore accuratezza per l'interpretazione dei dati. L'analisi basata su entrambe le opzioni è disponibile nel software qGraph Viewer.

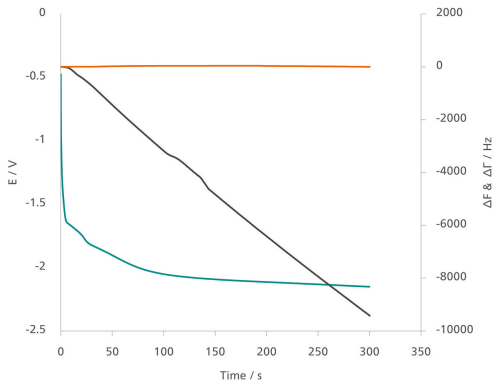


Figure 2. Segnali di potenziale sincronizzato (E vs tempo, verde), frequenza di risonanza (grigio) e smorzamento (arancione) registrati durante il processo di deposizione.

La deposizione è accompagnata da una variazione della frequenza di risonanza di circa -9500 Hz. Utilizzando l'equazione di Sauerbrey (riportata di seguito), ciò corrisponde a circa 41.000 ng/cm^2 caricati sul cristallo.

$$\Delta\phi = -C_f \cdot \Delta f$$

Dove C_f = 4.3 ng cm^{-2} Hz^{-1} è il coefficiente di sensibilità per questo cristallo e $\Delta\phi = \Delta m / A_q$ rappresenta la densità superficiale. Lo spessore dello strato può quindi essere calcolato dividendo $\Delta\phi$ per la densità del materiale ρ.

Il segnale di smorzamento (Figura 3) fornisce informazioni utili sulla topografia della superficie. Per gli strati viscoelastici, ad esempio i polimeri, lo smorzamento è generalmente il risultato di perdite di energia dissipative dovute alla deformazione del materiale adsorbito. Per gli strati rigidi analizzati in questo studio, tuttavia, il meccanismo è piuttosto diverso. In questo caso, lo smorzamento o la dissipazione derivano dalle interazioni idrodinamiche tra la superficie ruvida e l'elettrolita circostante. [2].
Una superficie più ruvida o porosa comporta un'interazione maggiore e quindi una variazione maggiore del segnale di smorzamento. Per uno strato rigido, esistono solo pochi scenari possibili durante il processo di deposizione:

1. Il segnale di smorzamento aumenta costantemente; ciò si verifica quando lo strato è spesso, ruvido e si stanno formando dendriti.
2. Il segnale di smorzamento aumenta ma raggiunge un massimo, corrispondente a una superficie meno ruvida e priva di dendriti.
3. Il segnale inizialmente aumenta e poi torna a zero, corrispondente a un semplice strato rigido piatto [2].

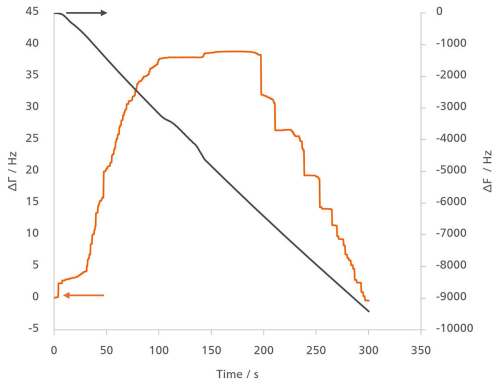


Figure 3. Close up view of the damping signal (orange) (fundamental frequency, F1), recorded during the electrochemical deposition. In grey the resonance frequency is shown.

La Figura 3 mostra chiaramente lo scenario finale che si verifica durante questo esperimento. Il segnale di smorzamento inizialmente aumenta man mano che si formano isole (di $Ni(OH)_2$) sull'elettrodo all'inizio della deposizione, creando una rugosità artificiale che consente lo svolgimento delle interazioni idrodinamiche necessarie. Con il proseguire della deposizione, le isole si trasformano gradualmente in uno strato "completo", le interazioni scompaiono e il segnale di smorzamento torna a zero.

Parte 2 – Analisi voltammetria ciclica

Lo strato depositato può essere riciclato secondo le seguenti modalità:

$$Ni(OH)_2 + OH^- \leftrightarrow NiOOH + H_2O + e^-$$

Questa reazione è alla base della reazione catodica nelle batterie Ni-MH. Il ciclo produce una variazione di massa misurabile nello strato di $Ni(OH)_2$ poiché l'idrossido viene ossidato a ossiidrossido e viceversa. Durante il ciclo di ossidazione-riduzione, circa 1500 ng/cm2 vengono aggiunti o rimossi reversibilmente, corrispondenti a una variazione di ±3 nm nello spessore dello strato. Ciò è dovuto principalmente all'intercalazione di acqua e cationi dell'elettrolita nella struttura durante il ciclo. In questo caso, sia lo smorzamento che i segnali di frequenza ritornano quasi a zero, indicando che si tratta di un processo ampiamente reversibile [4].

È semplice associare i dati elettrochimici ai dati QCM utilizzando gli strumenti disponibili nel software qGraph Viewer, consentendo una facile sincronizzazione tra i due segnali. Questo è mostrato nella Figura 4. Con il numero limitato di cicli effettuati, le variazioni del segnale di massa (così come del segnale elettrochimico) sono reversibili. Tuttavia, le variazioni del segnale di massa o di smorzamento a seguito del ciclo possono essere un indicatore precoce di reazioni collaterali, nonché un valido aiuto nello studio delle deformazioni degli elettrodi e nella caratterizzazione meccanica degli elettrodi in situ [5,6].

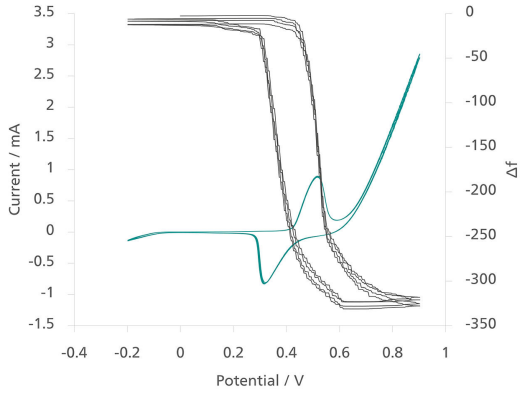


Figure 4. Segnali CV (verde) e EQCM (grigio) sincronizzati.

Parte 3 – EC-Raman

Nella Figura 5 è mostrata la cella EC-Raman utilizzata in questa parte dell'esperimento. Essa è montata in posizione sul supporto della sonda Raman.

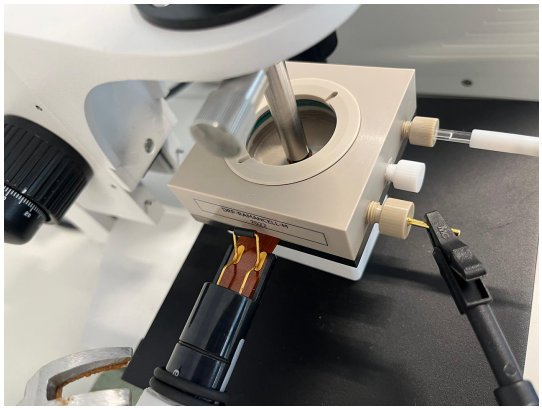


Figure 5. Cella EC-Raman con sonda Raman e supporto per sonda al centro. Ai lati della cella sono visibili gli elettrodi e la sonda EQCM-D.

Dopo aver irruvidito il substrato SERS, viene depositato uno strato di $Ni(OH)_2$ che secondo i dati EQCM ha all'incirca lo stesso spessore di quello della parte 1. Lo strato viene quindi sottoposto a cicli applicando un potenziale appropriato per 30 s per ossidarlo sufficientemente a NiOOH (0.65 V) o ridurlo a $Ni(OH)_2$ (-0.2 V). li spettri Raman vengono raccolti a ciascun potenziale e sono mostrati in Figura 6. Mentre $Ni(OH)_2$ sembra essere inattivo Raman nella regione 200–800 cm^{-1} , NiOOH presenta due picchi a 476 e 556 cm^{-1}. iene inoltre condotta una cronoamperometria EC-Raman in quattro fasi da 30 secondi a -0.2, 0, 0.3 e 0.6 V a dimostrazione della trasformazione.

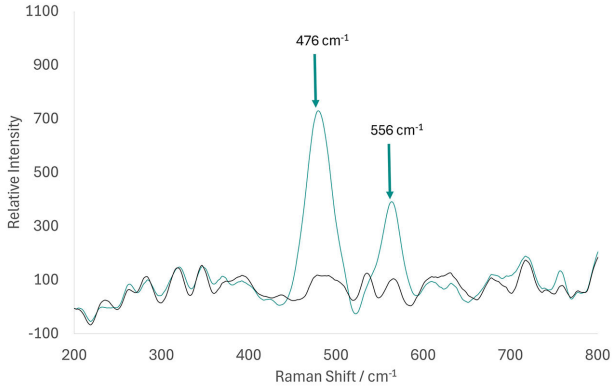


Figure 6. Spettro Raman EC, condotto a -0,2 V (grigio) e 0,65 V (verde) corrispondenti al ciclo elettrochimico di Ni(OH)2 in NiOOH.

CONCLUSIONE

Viene presentato un sistema per EQCM-D, costituito da un Metrohm Autolab AUT204 e da una sonda eSorptionProbe OS di 3T analytik. Il sistema è versatile e facile da usare, con la sonda inseribile in diverse celle e l'elettrodo compatibile con una vasta gamma di sostanze chimiche. In questa Application note, il sistema viene applicato con successo alla deposizione e al successivo ciclo elettrochimico dell'idrossido di nichel, dimostrandone l'utilità per le applicazioni nel settore delle batterie.

La versatilità e la potenza del sistema di sonde EQCM-D sono ulteriormente dimostrate dalla sua integrazione in una cella EC-Raman. Ciò apre nuove prospettive di ricerca, con la possibilità di monitorare in situ sia il segnale Raman che quello EQCM, offrendo una soluzione estremamente efficace.

RIFERIMENTI

1. Ortner, P.; Umlandt, M.; Lomadze, N.; et al. Artifact Correction of Light Induced Detuning in QCM-D Experiments. *Anal. Chem.* **2023**, *95* (42), 15645–15655. https://doi.org/10.1021/acs.analchem.3c02814.
2. Vanoppen, V.; Johannsmann, D.; Hou, X.; et al. Exploring Metal Electroplating for Energy Storage by Quartz Crystal Microbalance: A Review. *Advanced Sensor Research* **2024**, *3* (9), 2400025. https://doi.org/10.1002/adsr.202400025.
3. *Realizing Two-Electron Transfer in Ni(OH)2 Nanosheets for Energy Storage | Journal of the American Chemical Society*. https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jacs.1c13523 (accessed 2025-08-19).
4. Wu, T.-H.; Scivetti, I.; Chen, J.-C.; et al. Quantitative Resolution of Complex Stoichiometric Changes during Electrochemical Cycling by Density Functional Theory-Assisted Electrochemical Quartz Crystal Microbalance. *ACS Appl. Energy Mater.* **2020**, *3* (4), 3347–3357. https://doi.org/10.1021/acsaem.9b02386.
5. Levi, M. D.; Daikhin, L.; Aurbach, D.; et al. Quartz Crystal Microbalance with Dissipation Monitoring (EQCM-D) for in-Situ Studies of Electrodes for Supercapacitors and Batteries: A Mini-Review. *Electrochemistry Communications* **2016**, *67*, 16–21. https://doi.org/10.1016/j.elecom.2016.03.006.
6. Shpigel, N.; Levi, M. D.; Aurbach, D. EQCM-D Technique for Complex Mechanical Characterization of Energy Storage Electrodes: Background and Practical Guide. *Energy Storage Materials* **2019**, *21*, 399–413. https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.05.026.

CONTACT

Metrohm Italiana Srl
Via G. Di Vittorio, 5
21040 Origgio (VA)
info@metrohm.it

CONFIGURAZIONE



Autolab PGSTAT204

Il PGSTAT204 combina il minimo ingombro con un design modulare. Lo strumento comprende un potenziostato/galvanostato di base con una tensione conforme di 20 V e una corrente massima di 400 mA o 10 A in combinazione con il BOOSTER10A. Il potenziostato può essere ampliato in qualsiasi momento con un modulo aggiuntivo, per esempio il modulo per la spettroscopia di impedenza elettrochimica FRA32M (EIS).

Il PGSTAT204 è uno strumento economico, che può essere posizionato ovunque in laboratorio. Gli ingressi e le uscite analogici e digitali sono disponibili per controllare gli accessori e i dispositivi esterni Autolab. Il PGSTAT204 include un integratore analogico integrato. In combinazione con il potente software NOVA può essere utilizzato per la maggior parte delle tecniche elettrochimiche standard.